


Case process for forming protective coatings on articles made of refractory alloys and a device for its implementation

Veröffentlichungsnr. (Sek.) FR2576917
Veröffentlichungsdatum : 1986-08-08
Erfinder : VANDENBULCKE LIONEL
Anmelder :: CENTRE NAT RECH SCIENT (FR)
Veröffentlichungsnummer : ☐ FR2576917
Aktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) FR19850001454 19850201
Prioritätsaktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) FR19850001454 19850201
Klassifikationssymbol (IPC) :
Klassifikationssymbol (EC) : C23C10/42
Korrespondierende

Bibliographische Daten

Case process for forming productive coatings on articles made of refractory alloys which may comprise hollow parts to which access is difficult from outside, and a device for its implementation. According to the invention the articles to be treated 10 are introduced, in the presence of one or more halides, one of which 20 is present in solid form at the temperature of treatment and of a donor alloy containing at least one additional metal and at least one moderating metal in a casing 12 which is partially sealed against gases, itself placed in a vessel 22 which is completely sealed against the surrounding air and in which a

reduced pressure lower than or equal to 15×10^{-3} Pa prevails. 

Daten aus der esp@cenet Datenbank -- I2

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 576 917[✓]

②1 N° d'enr gistement national :

85 01454

⑤1 Int Cl⁴ : C 23 C 10/14.
✓

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 1^{er} février 1985.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 32 du 8 août 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *CENTRE NATIONAL DE LA RE-
CHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Lionel Vandenbulcke.

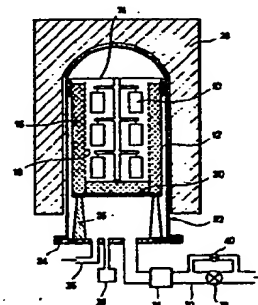
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin,
Schrimpf, Warcoin et Ahner.

⑤4 Procédé en caisse de formation de revêtements protecteurs sur des pièces en alliages réfractaires et dispositif pour sa mise en œuvre.

⑤7 La présente invention concerne un procédé en caisse de formation de revêtements protecteurs sur des pièces en alliages réfractaires pouvant comporter des parties creuses d'accès difficile de l'extérieur, et dispositif pour sa mise en œuvre.

Selon l'invention, on introduit les pièces à traiter 10, en présence d'un ou de plusieurs halogénures dont l'un 20 est présent sous forme solide à la température de traitement et d'un alliage donneur contenant au moins un métal d'apport et au moins un métal modérateur dans un caisson 12 partiellement étanche aux gaz placé lui-même dans une enceinte 22 entièrement étanche vis-à-vis de l'air ambiant et dans laquelle règne une pression réduite inférieure ou égale à $15 \cdot 10^3$ Pa.



FR 2 576 917 - A1

La présente invention est relative à la formation de revêtements métalliques protecteurs contre la corrosion et l'oxydation à température élevée, par diffusion de métaux, notamment d'aluminium et de chrome, dans des pièces en alliages réfractaires pouvant comporter des parties creuses d'accès difficile de l'extérieur, telles que des cavités étroites ou des tubes fins.

Ces pièces en alliages réfractaires désignent toutes les pièces métalliques constituées en alliage à base de fer, de nickel ou de cobalt, ou de plusieurs de ces métaux, et qui comportent généralement des proportions importantes de chrome, de molybdène, de tungstène, ou métaux analogues. Ces alliages présentent une aptitude à résister aux sollicitations mécaniques à température élevée, mais leur tenue à l'oxydation et à la corrosion par les gaz chauds est le plus souvent insuffisante. D'où la nécessité de les protéger par des revêtements qui présentent, en plus des métaux de base précités, généralement une proportion accrue des métaux tels que l'aluminium, le chrome, le silicium, le titane, le zirconium, le hafnium, le tantale, le niobium et l'yttrium.

Les procédés thermochimiques permettant d'obtenir un enrichissement superficiel en métaux tels que l'aluminium et le chrome sont bien connus ; ils sont de deux types, d'une part les procédés en caisse où les pièces à traiter sont le plus souvent en contact direct avec une poudre de cémentation (pack), et d'autre part les procédés de dépôt

chimique à partir de la phase gazeuse en réacteur ouvert à écoulement gazeux. Les seconds procédés n'ont été que très peu utilisés car ils sont de mise en oeuvre plus délicate, lorsqu'il s'agit de protéger un grand nombre de pièces de
5 forme complexe en une seule opération. Les premiers procédés sont utilisés industriellement depuis de nombreuses années pour protéger les surfaces externes des pièces métalliques. La protection des surfaces internes est cependant beaucoup plus difficile à réaliser par les procédés de cémentation, surtout lorsqu'il s'agit de cavités étroites ou tortueuses,
10 ou de tubes fins, comme on en trouve dans certaines pièces de turbomachine. Le remplissage des trous et cavités de ces composants avec de la poudre de cémentation est long et difficile et le résultat obtenu reste très imparfait, à cause
15 du frittage possible du ciment et de l'incorporation des particules du ciment dans le revêtement, surtout pour les traitements effectués à température élevée.

Des procédés de cémentation dans des enceintes partiellement étanches au gaz et utilisant des variations
20 pulsées de la pression ont également été proposées pour revêtir les surfaces internes. Elles nécessitent plusieurs cycles de variations de pression par minute, ce qui entraîne une perte en éléments actifs du ciment et de la phase gazeuse, donc une évolution des conditions de dépôt au cours du traitement
25 et un contrôle imparfait des revêtements obtenus. Par ailleurs, un tel procédé est difficile à appliquer aux enceintes de grandes dimensions contenant une grande quantité de poudre de cémentation, ce qui nécessite une augmentation de la durée du cycle de variation de la pression.

30 La présente invention a eu pour but de revêtir d'un revêtement homogène toutes les parties, aussi bien internes et difficilement accessibles qu'externes, de pièces métalliques,

en mettant en oeuvre un contrôle précis de la vitesse de transport en phase gaz use du ou des éléments actifs relativement à la vitesse de diffusion dans le solide, et autant que possible en augmentant la vitesse de transport en phase gaz use de façon que la croissance du revêtement soit limitée en tout point de la surface principalement par la vitesse de diffusion dans le solide.

Selon la présente invention, le procédé de formation d'un revêtement protecteur par diffusion de métaux dans des pièces métalliques réfractaires, à base de fer, de cobalt et/ou de nickel, pouvant comporter des surfaces internes d'accès difficile de l'extérieur, est caractérisé en ce que l'on introduit lesdites pièces à traiter, en présence d'un ou de plusieurs halogénures dont l'un au moins est peu volatil et d'un alliage donneur contenant au moins un métal d'apport choisi parmi le groupe comprenant l'aluminium, le chrome, le silicium, le titane, le zirconium, le hafnium, le tantale le niobium et l'yttrium, et au moins un métal modérateur choisi parmi le groupe comprenant le fer, le nickel, le chrome, le cobalt, le molybdène et le tungstène, dans un caisson partiellement étanche aux gaz placé lui-même dans une enceinte entièrement étanche vis-à-vis de l'air ambiant et dans laquelle règne une pression réduite au moins égale à la somme des pressions partielles des halogénures en équilibre avec l'alliage donneur dans le caisson, en ce que l'on introduit dans ladite enceinte un gaz protecteur maintenu à une pression constante, inférieure ou égale à $15 \cdot 10^3$ Pa, et en ce que la température d'au moins la plus grande partie du caisson est réglée entre 700 et 1100°C pendant une durée comprise entre 1 et 72 heures, l'activité thermodynamique du ou des métaux d'apport étant maintenue à une valeur d'environ 0,5 à la plus basse température de traitement et diminuant, quand la température augmente, jusqu'à une valeur suffisamment faible pour qu'à chaque température la vitesse de diffusion dans les pièces métalliques à traiter reste intrinsèquement moins rapide que la vitesse

de transport en phase gazeuse du ou des métaux d'apport.

Selon une autre caractéristique de l'invention, l'activité thermodynamique du ou des métaux d'apport est suffisamment faible à chaque température pour la constante parabolique de vitesse de diffusion soit inférieure à environ $2 \cdot 10^{-8} \text{ mole}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$, de préférence comprise entre $2 \cdot 10^{-9}$ et $10^{-8} \text{ mole}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$.

Parmi les halogénures utilisés, l'un au moins est obligatoirement peu volatil et se trouve choisi parmi le groupe formé par le fluorure d'aluminium, le chlorure ou le fluorure de chrome, les halogénures de métaux alcalins ou encore tout halogénure mixte de ces métaux.

De façon générale, les pièces métalliques ne seront pas au contact solide-solide avec l'alliage donneur ; elles peuvent être simplement suspendues au-dessus des réactifs, ou bien l'on ménagera des grilles ou des cloisons les séparant de ceux-ci, mais qui permettent le passage des gaz. Si on le souhaite, tout ou partie de la surface externe des pièces peut néanmoins être en contact direct avec les réactifs solides.

L'alliage donneur peut se présenter sous deux formes différentes, soit sous forme de granules ou copeaux de quelques millimètres (souvent d'une dimension moyenne comprise entre 2 et 10 mm), soit sous forme d'une poudre de cémentation. On y adjoint dans ce deuxième cas un diluant réfractaire pour éviter le frittage, le plus souvent l'alumine, et éventuellement un halogénure volatil, par exemple un halogénure d'ammonium, en plus de l'halogénure peu volatil, l'ensemble de la poudre de cémentation étant intimement mélangé. Dans tous les cas, les granules ou la poudre de cémentation pourront être réutilisés de nombreuses fois après régénération périodique dans un traitement approprié.

L'ensemble constitué par les pièces métalliques et la masse réactive est placé à l'intérieur d'un caisson partiellement étanche au gaz qui est lui-même placé à l'intérieur d'un enceinte étanche dans laquelle on peut faire le vide, introduire et faire circuler lentement un gaz protecteur en

avant une pression constante, en général comprise entre
15 Pa et 15.10^3 Pa.

Après avoir fait le vid dans l'enceinte et le
caisson et y avoir introduit le gaz protecteur sous pression
réduit, on procède au chauffage à l'aide d'un four extérieur
à l'enceinte étanch, positionné dans la partie contenant
le caisson. Le caisson est ainsi porté, au moins pour la
plus grande partie de son volume, à une température comprise
entre 700 et 1100°C, pendant une durée comprise entre 1
et 72 heures.

Selon une caractéristique particulière de l'invention,
le four est positionné de telle façon qu'une partie du caisson
(d'un volume égal ou inférieur à 20% du volume total) soit
portée à une température inférieure à la température de traite-
ment des pièces, la différence de température étant au plus
égale à environ 50°C, le plus souvent inférieure à environ
20°C. Ainsi la recondensation d'halogénure solide sur les
surfaces à revêtir est évitée. Un excès d'halogénure solide
peut être avantageusement placé dans cette zone du caisson,
afin qu'aucun appauvrissement en halogénure ne se produise
pendant la durée du traitement.

L'ensemble est refroidi à la fin du traitement
dans l'atmosphère protectrice. Celle-ci est constituée soit
d'un gaz réducteur, tel que l'hydrogène ou l'ammoniac craqué,
soit d'un gaz inerte, tel que l'argon ou l'hélium, soit encore
d'un mélange de ces gaz. Il sera toutefois plus avantageux
d'utiliser l'hydrogène ou l'hélium dans lesquels les autres
espèces gazeuses diffusent plus rapidement.

Entre deux utilisations, les granules ou ciment
utilisés avec les fluorures d'aluminium ou de chrome pourront
être stockés sans précaution particulière, étant donné que
ces fluorures ne sont pas hygroscopiques.

La présente invention se rapporte également à
un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé décrit précédem-
ment. Un tel dispositif est caractérisé en ce qu'il comporte

un caisson de traitement partiellement étanche aux gaz, placé lui-même dans une enceinte entièrement étanche vis-à-vis de l'air ambiant, dans laquelle on peut faire le vide, introduire et faire circuler un gaz protecteur maintenu à pression constante, ainsi qu'un four disposé autour de l'enceinte.

En plus des caractéristiques précitées, l'invention englobe également d'autres caractéristiques et avantages additionnels permettant d'obtenir un revêtement parfaitement homogène. Ils seront décrits ci-après plus en détail, notamment à l'aide de quelques exemples particuliers et en référence aux dessins annexés sur lesquels les figures 1 à 5 illustrent schématiquement différents modes de réalisation du dispositif de mise en oeuvre.

Sur ces diverses figures les éléments correspondants portent des références analogues.

Les pièces à traiter 10 sont suspendues dans le caisson 12 muni d'un couvercle partiellement étanche 14. Elles sont séparées des granules du donneur 16 par une grille ou une cloison perforée 18, un excès d'halogénure peu volatil 20 étant placé à la base du caisson. Le caisson 12 est placé sur les support 26 dans l'enceinte étanche 22 dont l'étanchéité par rapport à l'air ambiant est assurée par le joint 24. Un four 28 est positionné autour de l'enceinte 22, la forme du four étant adaptée à la forme de l'enceinte. La conduite 30 permet de faire le vide dans l'enceinte 22 et le caisson 12 à travers une vanne 32 et un piège à poussières 34. Une soupape peut éventuellement être ménagée dans le couvercle 14. La conduite 36 permet l'alimentation de l'enceinte en gaz protecteur. La pression dans l'enceinte 22 est mesurée par une jauge 38. Cette jauge permet de contrôler et maintenir une pression constante dans l'enceinte à l'aide de la vanne de régulation 40, la vanne 32 étant maintenue partiellement ou totalement fermée.

Il est clair que des dispositifs différents peuvent également être utilisés, par exemple pour assurer l'étanchéité partielle au niveau du caisson 12. C'est ainsi que pour un traitement en phase gazeuse similaire au précédent, la figure 2 montre comment l'étanchéité partielle peut être obtenue au bas du caisson 12, celui-ci constituant alors la partie supérieure de l'enceinte 22.

Le traitement peut être également effectué avec un contact solide-solide entre l'extérieur des pièces à traiter et les granules du donneur. La figure 3 montre la réalisation pratique de ce type de traitement qui est toutefois plus délicate. Il faut en effet veiller à éviter l'obstruction des parties creuses par un choix approprié de la taille des granules. Des grilles fines peuvent également être positionnées devant les ouvertures des pièces. Cette figure 3 illustre également un autre type d'étanchéité partielle par le bas du caisson 12.

Comme énoncé précédemment, l'invention ne peut être mise en oeuvre sans coupler tout ou partie des dispositions particulières permettant d'assurer un transport en phase gazeuse intrinsèquement plus rapide que la diffusion dans le solide. Ces dispositions particulières consistent principalement pour une pièce en alliage donné, en un contrôle interdépendant des paramètres qui influencent les cinétiques des différentes étapes du processus, c'est-à-dire l'activité dans l'alliage donneur du ou des métaux à incorporer dans le revêtement, la température du traitement, la pression dans l'enceinte étanche et la nature de l'halogénure peu volatil.

Ces dispositions particulières seront mieux comprises en les explicitant dans le cas d'un traitement particulier choisi parmi les traitements de l'invention, à savoir l'aluminisation des superalliages à base nickel, avec utilisation d' AlF_3 comme halogénure peu volatil.

Les revêtements susceptibles d'être réalisés varient beaucoup en composition, allant d'un revêtement Ni_2Al_3 riche en aluminium à un revêtement Ni Al , principalement en fonction de l'activité de l'aluminium dans l'alliage donneur. La vitesse de diffusion de l'aluminium dans le solide étant d'autant plus rapide que sa concentration à la surface du revêtement est élevée, il est nécessaire d'abaisser la température de traitement lorsque l'activité de l'aluminium dans l'alliage donneur est élevée. En même temps, la pression du gaz protecteur dans l'enceinte étanche est fixée à une valeur comprise entre 1 et 10 fois la somme des pressions partielles en fluorures présents dans le caisson. L'abaissement de pression permet d'obtenir un transport en phase gazeuse par diffusion beaucoup plus rapide, alors que l'abaissement de température permet de diminuer la vitesse de diffusion dans le solide. Lorsque la vitesse du transport en phase gazeuse est, en tout point de la surface à revêtir (aussi bien interne qu'externe), intrinsèquement plus rapide que la vitesse de diffusion dans le solide, un revêtement homogène est réalisé en tout point de la surface.

Aux plus basses températures de traitement selon l'invention, l'activité thermodynamique du ou des métaux d'apports de l'alliage donneur est de l'ordre de 0,5 et varie en fonction inverse de la température. A titre d'illustration, on indiquera dans le tableau ci-après l'ordre de grandeur de l'activité du métal d'apport constitué par de l'aluminium (a_{Al}).

	a_{Al}	température en °C	pression en Pa
alliage à haute activité	$0,3 > a_{Al} > 0,15$	700-800	$15 - 7,5 \cdot 10^2$
alliage à acti- vité moyenne	$0,2 > a_{Al} > 0,08$	750-850	$30 - 15 \cdot 10^2$
alliage à acti- vité modérée	$0,1 > a_{Al} > 0,03$	830-950	$75 - 77 \cdot 10^2$

5 Lorsque l'alliage métallique donneur est un alliage à haute activité en aluminium, un revêtement $Ni_2 Al_3$ riche en aluminium est obtenu avec une température de traitement comprise entre 700 et 800°C et une pression de gaz protecteur dans l'enceinte comprise entre 15 Pa et $7,5 \cdot 10^2$ Pa. L'alliage à haute activité est, entre autre, un alliage Al-Cr à 66-80 at % Al ou Al-Ni à 62-80 at % Al.

10 Lorsque l'alliage métallique donneur est un alliage à activité moyenne en aluminium, un revêtement $Ni_2 Al_3$ est obtenu avec une température de traitement comprise entre 750 et 850°C et une pression de gaz protecteur comprise entre 30 Pa et $15 \cdot 10^2$ Pa. L'alliage à activité moyenne est, entre autre, un alliage Al-Cr à 59-66 at % Al ou Al-Ni à 59-62 at % Al.

15 Lorsque l'alliage métallique donneur est un alliage à activité modérée en aluminium, un revêtement Ni Al riche en aluminium est obtenu avec une température de traitement comprise entre 830 et 950°C et une pression de gaz protecteur dans l'enceinte comprise entre 75 Pa et $7,5 \cdot 10^2$ Pa. L'alliage à activité modérée est, entre autre, un alliage Al-Cr à 43-59 at % Al ou Al-Ni à 52-59 at % Al.

20

Les possibilités multiples de l'invention permettent ainsi d'atteindre la meilleure adéquation de la protection avec la nature de l'alliage à revêtir et la conception des pièces.

Généralement un traitement de diffusion permet ensuite de transformer les couches riches en Al en un revêtement Ni Al. Ce traitement peut s'intégrer au traitement thermique du matériau en l'absence de la masse réactive.

Pour mieux illustrer le procédé de l'invention, on indiquera ci-après quelques exemples de traitements d'aluminisation. Pour bien montrer le pouvoir de pénétration élevé des traitements, les pièces traitées sont ici des tubes en nickel et inconel 600, mais il est bien évident que l'invention s'applique à tous les alliages réfractaires à base de nickel, cobalt et fer, ainsi qu'à toutes les géométries de pièces.

EXEMPLE 1

Un tube en inconel de diamètre intérieur 1,5 mm et de longueur 110 mm est suspendu au-dessus d'un ciment contenant environ 40 % d'un alliage Al-Cr ((formé par traitement préalable de poudres Al et Cr en proportion 70 at % Al) 58% d'alumine, 2% d'Al F₃ comme halogénure peu volatil (un excès d'Al F₃ solide est placé au fond du caisson) 0,1% d'NH₄ F comme halogénure volatil. L'ensemble est chauffé à 760°C pendant 24 heures avec une pression dans l'enceinte étanche de 55 Pa sous atmosphère protectrice d'hydrogène.

Un revêtement de Ni₂ Al₃ exempt de porosités, fissures ou inclusions est obtenu à l'intérieur et à l'extérieur du tube. L'épaisseur du revêtement est de 36 ± 1 µm à l'extérieur ; aux distances 10,20,30,40 et 50 mm mesurées à partir d'une entrée du tube, l'épaisseur du revêtement à l'intérieur est respectivement de 20,14,12,12 et 11 µm.

EXEMPLE 2

Un tube en Inconel de diamètre intérieur 1,5 mm et de longueur 110 mm est suspendu au-dessus d'un ciment contenant environ 40% d'un alliage Al-Cr (formé par traitement préalable de poudres Al et Cr en proportion 65 at % Al) 58% d'alumine, 2% d' Al F_3 comme halogénure peu volatil et 0,1% d' $\text{NH}_4 \text{ F}$ comme halogénure volatil. L'ensemble est chauffé à 800°C pendant 24 heures, avec une circulation lente d'hydrogène dans l'enceinte étanche, la pression étant maintenue à 150 Pa.

Un revêtement Ni_2Al_3 exempt de porosités, fissures ou inclusions est obtenu à l'extérieur et à l'intérieur du tube. L'épaisseur du revêtement est de $38 \pm 1 \mu\text{m}$ à l'extérieur et de 21,16,13,12 et 12 μm à l'intérieur, pour des distances respectives de 10,20,30,40 et 50 mm mesurées à partir d'une entrée du tube.

EXEMPLE 3

Deux tubes en Inconel de diamètres intérieurs 1 et 1,5 mm et de longueur 110 mm sont suspendus au-dessus de granules d'un alliage Al-Cr de composition environ 55 at % Al, un excès d' Al F_3 étant placé au fond du caisson. Le traitement est effectué pendant 24 heures à 860°C, une circulation lente d'hydrogène étant maintenue dans l'enceinte étanche à la pression de $6,5 \cdot 10^2$ Pa.

Un revêtement Ni Al riche en aluminium exempt de porosités, fissures ou inclusions est obtenu. A l'extérieur des tubes, l'épaisseur est de $32 \pm 2 \mu\text{m}$. A l'intérieur, elle est de 24,22,21,21 et 20 μm dans le tube de 1,5 mm et de 21,20,18,18 et 17 μm dans le tube de 1 mm de diamètre, toujours pour des distances de 10,20,30,40 et 50 mm mesurées à partir d'une entrée du tube.

EXEMPLE 4

Deux tubes en Inconel et deux tubes en nickel pur de diamètres intérieurs 1 et 1,5 mm et de longueur 110 mm sont suspendus au-dessus d'un ciment contenant environ 40% d'un alliage Al-Ni (formé préalablement à partir de poudres Al et Ni en proportion 57 at % Al) 58% d'alumine, 2% d'Al F₃ et 0,1% d'NH₄ F. Le traitement est effectué pendant 24 heures à 900°C, une circulation lente d'hydrogène étant maintenue dans l'enceinte étanche à la pression de $1,5 \cdot 10^3$ Pa.

Un revêtement Ni Al légèrement riche en aluminium est obtenu, exempt de porosités, fissures ou inclusions. A l'extérieur des tubes, l'épaisseur est de 22 ± 1 µm pour les tubes en inconel et de 30 ± 1 µm pour les tubes en nickel. A l'intérieur, les épaisseurs en µm sont données dans le tableau suivant :

Distance à partir de l'entrée (mm)		10	20	30	40	50
inconel	diamètre 1,5	22	23	22	21	21
	diamètre 1	21	21	21	20	19
nickel	diamètre 1,5	31	29	28	27	25
	diamètre 1	31	29	28	25	23

EXEMPLE 5

Deux tubes en inconel de diamètre 1,5 et 1 mm et de longueur 110 mm sont suspendus au-dessus de granules d'un alliage Al-Cr de composition environ 50 at % Al, en présence d'un excès d'Al F₃. Le traitement est effectué pendant 8 heures à 900°C, une circulation lente d'hydrogène étant maintenue dans l'enceinte étanche à la pression de $1,5 \cdot 10^3$ Pa.

Un revêtement Ni Al riche en aluminium, exempt de porosités, fissures ou inclusions est obtenu. A l'extérieur des tubes, l'épaisseur est de $24 \pm 1 \mu\text{m}$. A l'intérieur, elle est de 18,16,15,15 et $15 \mu\text{m}$ dans le tube de 1,5 mm et de 18,17, 15,15 et $14 \mu\text{m}$ dans le tube de 1 mm, toujours pour des distances de 10,20,30,40 et 50 mm mesurées à partir d'une entrée du tube.

EXEMPLE 6

Deux tubes en inconel de diamètre 1 et 1,5 mm et de longueur 110 mm sont suspendus au-dessus d'un ciment contenant environ 40 % d'un alliage Al-Cr (formé préalablement à partir de poudres Al et Cr en proportion 50 at % Al) 58% d' Al_2O_3 , 2% d' Al F_3 et 0,1% d' $\text{NH}_4 \text{ F}$. Le traitement est effectué pendant 24 Heures à 900°C , une circulation lente d'hydrogène étant maintenue à la pression de $1,5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$.

Un revêtement Ni Al riche en aluminium exempt de porosités, fissures ou inclusions est obtenu. A l'extérieur des tubes, l'épaisseur est de $52 \pm 5 \mu\text{m}$. A l'intérieur, elle est de 34,29,29,28 et $28 \mu\text{m}$ dans le tube de 1,5 mm et de 30,26,25,25 et $24 \mu\text{m}$ dans le tube de 1 mm, toujours pour des distances de 10,20,30,40 et 50 mm mesurées à partir d'une entrée du tube.

EXEMPLE 7

Deux tubes en inconel de diamètre 1 et 1,5 mm et de longueur 110 mm sont suspendus au-dessus d'un ciment contenant environ 40% d'un alliage Al-Cr (formé préalablement à partir de poudres Al et Cr en proportion 45 at % Al) 58% d' Al_2O_3 , 2% d' Al F_3 , et 0,1% d' $\text{NH}_4 \text{ F}$. Le traitement est effectué pendant 36 heures à 900°C , une circulation lente d'hydrogène étant maintenue à la pression de $1,5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$.

Un revêtement Ni Al légèrement riche en aluminium, exempt de porosités, fissures ou inclusions est obtenu. A l'extérieur des tubes, l'épaisseur est de $36 \pm 3 \mu\text{m}$. A l'intérieur elle est de 29,28,28,28 et 27 μm dans le tube de 1,5 mm et de 27,26,25,25 et 25 μm dans le tube de 1 mm, toujours pour des distances de 10,20,30,40 et 50 mm mesurées à partir d'une entrée du tube.

Ces sept exemples illustrent des traitements particulièrement simples de mise en oeuvre qui conduisent à une loi d'incorporation de l'aluminium dans le solide, parabolique en fonction du temps. La vitesse intrinsèque de transport en phase gazeuse dans les parties creuses des pièces étant constante, ceci conduit à une amélioration de l'uniformité des revêtements obtenus lorsque le temps de traitement croît. Une disposition particulière de l'invention permet d'obtenir une vitesse d'incorporation constante de l'aluminium et donc des conditions d'uniformité correcte dès le début du traitement. Ceci est réalisé en augmentant la température de traitement suivant une loi approximativement parabolique avec le temps et en augmentant la pression du gaz protecteur dans l'enceinte de façon concomitante.

Il faut noter que le choix de l'activité de l'aluminium dans l'alliage donneur peut être effectué en tenant compte de la géométrie des parties creuses à revêtir. Le transport en phase gazeuse qui s'effectue à l'extérieur des pièces par diffusion moléculaire ordinaire peut être limité, à basse pression, dans certaines parties creuses, par la diffusion de Knudsen. Ceci se produit lorsque le libre parcours moyen des molécules devient plus grand que le diamètre des parties creuses. C'est ainsi que les tubes fins, de diamètre égal ou inférieur à 2 mm et dont le rapport longueur/diamètre est grand (par exemple supérieur à 20) sont revêtus plus facilement d'une couche intérieure uniforme par un traitement

utilisant une activité de l'aluminium moyenne ou modérée, une température égale ou supérieure à 800°C et surtout une pression minimale de l'ordre de 5.10^2 à 10^3 Pa.

5 Les parties creuses pas trop étroites, mais pouvant être tortueuses, sont par contre revêtues très uniformément par un traitement à l'aide d'un alliage donneur à haute activité avec une température égale ou inférieure à 800°C et une pression inférieure à $6.5.10^2$ Pa.

10 Toutes les dispositions précédentes concourent à classer le procédé précédemment décrit parmi les procédés statiques. Un de ses grands avantages réside dans sa simplicité de mise en oeuvre.

15 Cependant, la présente invention s'étend également à la mise en oeuvre un peu plus délicate d'un procédé dynamique en atmosphère confinée dérivé du procédé statique, c'est-à-dire tenant compte de tout ou partie des dispositions précédentes. L'avantage de ce procédé dynamique est d'obtenir des couches uniformes avec des durées de traitement plus courtes, en augmentant la vitesse de transport en phase gazeuse par une convection forcée dans le caisson. Le traitement peut 20 alors être effectué à une température jusqu'à 100°C supérieure aux températures utilisées précédemment, pour une même activité du ou des métaux d'apport au sein de l'alliage donneur;

25 la pression du gaz protecteur dans l'enceinte est évidemment augmentée en conséquence. Il est clair que la pression devra être suffisante pour qu'un régime d'écoulement visqueux s'établisse à l'intérieur du caisson. Par ailleurs, pour profiter également d'une vitesse élevée de transport par diffusion moléculaire, la pression dans l'enceinte ne devra pas être 30 beaucoup plus grande que celle utilisée, à température identique, dans le procédé statique. Le procédé dynamique utilise donc plus particulièrement des alliages donneur à activité moyenne ou modérée.

Les autres dispositions particulières du procédé dynamique de la présente invention sont les suivantes :

- 5 a) une convection forcée de la phase gazeuse est assurée à l'intérieur du caisson de traitement par un ventilateur dont le sens de rotation peut, si l'on veut, être inversé de nombreuses fois au cours du traitement. Le passage de l'arbre du ventilateur entre l'intérieur du caisson et l'intérieur de l'enceinte est partiellement étanche; le passage entre l'intérieur de l'enceinte et l'air ambiant l'est totalement.
- 10 b) Le traitement s'effectue principalement en phase gazeuse, la circulation des gaz s'effectuant au moins partiellement à travers les granules d'alliage donneur.
- 15 c) L'écoulement gazeux s'effectue autour et/ou à l'intérieur des pièces. Celles-ci peuvent être soit plongées dans le courant gazeux, soit positionnées de telle façon que l'écoulement s'effectue préférentiellement à l'intérieur de celles-ci. Dans ce dernier cas, des caches métalliques ou céramiques, avec éventuellement des laques chargées de réfractaire, permettent à la fois de protéger du traitement certaines zones des pièces et de favoriser l'écoulement à l'intérieur de celles-ci.
- 20 d) Une réserve d'halogénure peu volatil est assurée par la présence, en quantité plus importante, de son solide à la base du caisson.

25 L'ensemble des dispositions permettant de mettre en oeuvre le procédé dynamique sont complétées par les figures 4 et 5.

30 La figure 4 est une vue schématique montrant comment un écoulement forcé est assuré autour des pièces et à travers les granules de l'alliage donneur. Le ventilateur 42 y assure la convection forcée. L'étanchéité partielle au niveau de l'arbre du ventilateur peut par exemple être assurée par des joints abradables 44.

La figure 5 montre un exemple de réalisation où l'écoulement gazeux s'effectue préférentiellement à travers les granules de l'alliage donneur et à l'intérieur des pièces à revêtir, ici des ailettes. Sur cet exemple, les pieds d'ailettes
5 sont en même temps protégés du traitement qui est effectué dans des plateaux superposés.

La présente invention fournit ainsi un procédé de traitement thermochimique qui permet de revêtir aussi bien les surfaces internes qu'externes des pièces. Des détails
10 ont été surtout donnés dans le cas de l'aluminium, mais l'invention s'étend aux autres métaux cités précédemment, qu'ils soient déposés seuls comme l'aluminium ou le chrome, ou codéposés tels que aluminium et chrome, ou tels que les autres métaux avec l'aluminium ou le chrome. Elle permet
15 aussi un enrichissement superficiel en plusieurs métaux par traitements successifs, par exemple par chromatisation ménagée puis aluminisation.

Enfin, pour illustrer un procédé de traitement d'acier, on mentionnera ci-après un exemple supplémentaire.

EXEMPLE 8

Des tubes en acier de 30 mm de longueur et de divers diamètres intérieurs (1-1,5-2-3mm) sont suspendus
25 au-dessus de granules d'un alliage donneur Al-Cr à 55 at % Al en présence d' AlF_3 lui-même obtenu par réaction de fluor sur l'alliage donneur précité. Le traitement est poursuivi pendant 8 heures à 900°C, une circulation lente d'hydrogène étant maintenue dans l'enceinte étanche à la pression de
30 $3 \cdot 10^3$ Pa. On obtient ainsi un revêtement parfaitement homogène tant sur les surfaces externes que sur les surfaces internes.

Les deux tableaux de résultats ci-après démontrent clairement la nécessité de conduire le traitement sous une pression réduite.

Dépôts obtenus à pression atmosphérique

d (mm)	1			1,5			2			3		
l (mm)	0	7,5	15	0	7,5	15	0	7,5	15	0	7,5	15
e (µm)	21	3	0	19	4	0	20	5	2	18	7	4

Dépôts obtenus sous une pression de $3 \cdot 10^3$ Pa

d (mm)	1			1,5			2			3		
l (mm)	0	7,5	15	0	7,5	15	0	7,5	15	0	7,5	15
e (µm)	24	24	20	24	25	20	24	24	21	24	25	23

Ce procédé de traitement peut être appliqué avant ou après des procédés de dépôts physiques qui ont souvent un pouvoir de pénétration faible ou nul. Etant donné son pouvoir de pénétration élevé, il peut être utilisé avantageusement pour densifier des couches déposées sur l'extérieur des pièces par bouillie ou projection, en même temps que les enrichir en éléments particuliers.

Il peut enfin être utilisé sur des matériaux à structure poreuse, matériaux frittés ou structures en nid d'abeille ou feutres.

REVENDEICATIONS

1/ Procédé de formation d'un revêtement protecteur par diffusion de métaux dans des pièces métalliques réfractaires, à base de fer, de cobalt et/ou de nickel, pouvant comporter des surfaces internes d'accès difficile de l'extérieur, caractérisé en ce que l'on introduit lesdites pièces à traiter, en présence d'un ou de plusieurs halogénures dont l'un au moins est peu volatil et d'un alliage donneur contenant au moins un métal d'apport choisi parmi le groupe comprenant l'aluminium, le chrome, le silicium, le titane, le zirconium, le hafnium, le tantale, le nobium et l'yttrium, et au moins un métal modérateur choisi parmi le groupe comprenant le fer, le nickel, le chrome, le cobalt, le molybdène et le tungstène, dans un caisson partiellement étanche aux gaz placé lui-même dans une enceinte entièrement étanche vis-à-vis de l'air ambiant et dans laquelle règne une pression réduite au moins égale à la somme des pressions partielles des halogénures en équilibre avec l'alliage donneur dans le caisson, en ce que l'on introduit dans ladite enceinte un gaz protecteur maintenu à une pression constante, inférieure ou égale à 15.10^3 Pa, et en ce que la température d'au moins la plus grande partie du caisson est réglée entre 700 et 1100°C pendant une durée comprise entre 1 et 72 heures, l'activité thermodynamique du ou des métaux d'apport étant maintenue à une valeur d'environ 0,5 à la plus basse température de traitement et diminuant, quand la température augmente, jusqu'à une valeur suffisamment faible pour qu'à chaque température la vitesse de diffusion dans les pièces métalliques à traiter reste intrinsèquement moins rapide que la vitesse de transport en phase gazeuse du ou des métaux d'apport.

2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au plus environ 20 % du volume du caisson sont portés à une température inférieure à la température de traitement régnant dans la plus grande partie du caisson, la différence de température étant au plus égale à environ 50°C, et plus souvent inférieure à environ 20°C.

3/ Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'halogénure peu volatil est présent sous forme solide dans au moins une partie du caisson, pendant toute la durée du traitement.

5 4/ Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'halogénure peu volatil est présent sous forme solide dans la partie du caisson dont la température est inférieure à la température de traitement régnant dans la plus grande partie du caisson.

10 5/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'activité thermodynamique du ou des métaux d'apport est suffisamment faible à chaque température pour que la constante parabolique de vitesse de diffusion soit inférieure à environ $2 \cdot 10^{-8} \text{ mole}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$, de préférence
15 comprise entre $2 \cdot 10^{-9}$ et $10^{-8} \text{ mole}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$.

6/ Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on utilise un alliage donneur à haute activité en aluminium (par exemple $0,3 > a_{\text{Al}} > 0,15$) pour obtenir un revêtement Ni_2Al_3 , la température de traitement étant comprise entre
20 700 et 800°C et la pression totale dans l'enceinte étant comprise entre 15 Pa et $7,5 \cdot 10^2$ Pa.

7/ Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on utilise un alliage donneur à activité moyenne en aluminium (par exemple $0,2 > a_{\text{Al}} > 0,08$) pour obtenir un
25 revêtement Ni_2Al_3 , la température de traitement étant comprise entre 750 et 850°C et la pression totale dans l'enceinte étant comprise entre 30 Pa et $15 \cdot 10^2$ Pa.

8/ Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on utilise un alliage donneur à activité modérée en aluminium (par exemple $0,1 > a_{\text{Al}} > 0,03$) pour obtenir un
30 revêtement Ni Al riche en aluminium, la température de traitement étant comprise entre 830 et 950°C et la pression totale dans l'enceinte étant comprise entre 75 Pa et $7,5 \cdot 10^2$ Pa.

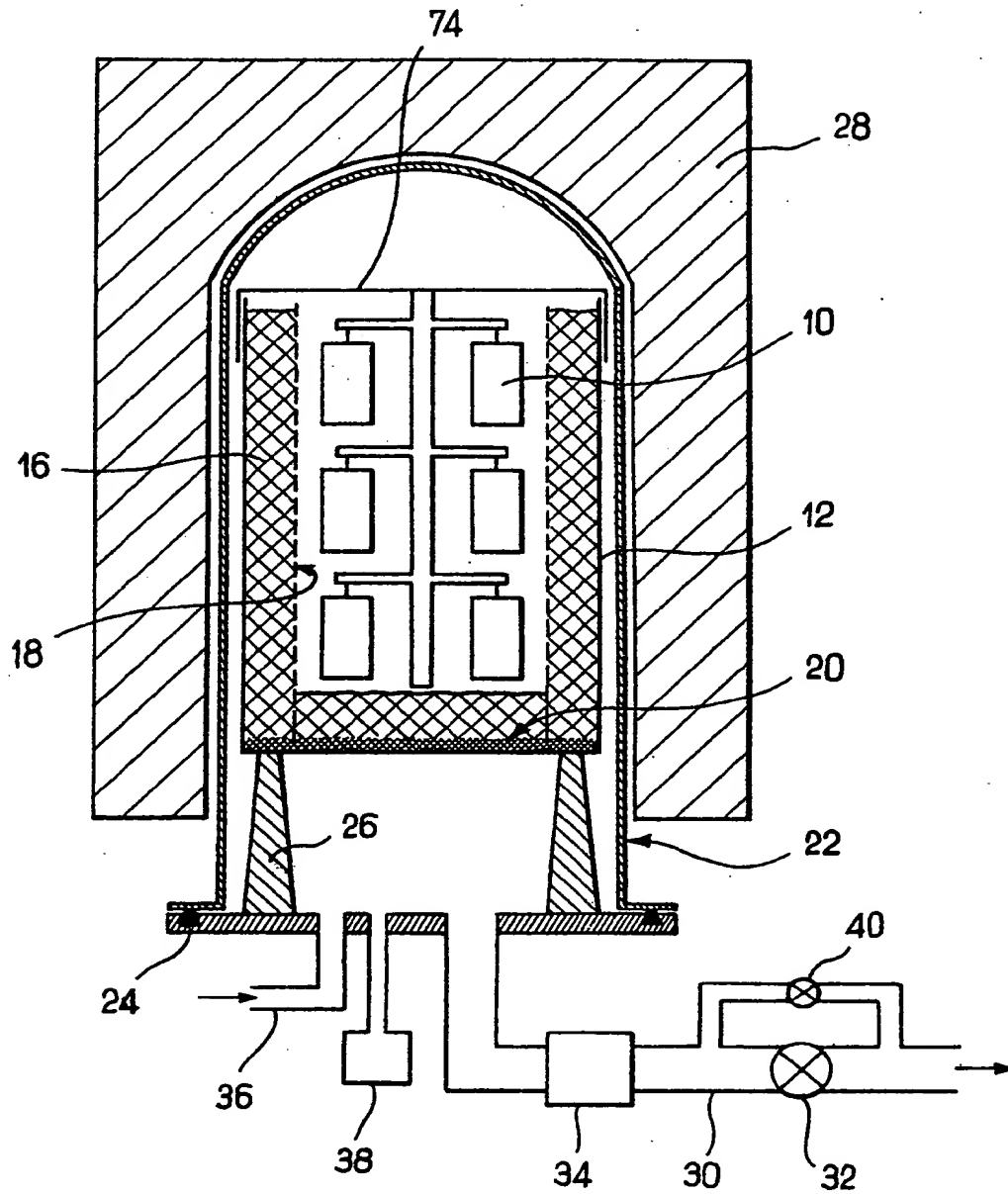
l'intérieur du caisson.

5 10/ Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'une partie au moins du flux gazeux traverse l'alliage donneur présent sous forme de granulés.

11/ Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'une partie au moins du flux gazeux s'écoule au travers d'orifices internes ménagés dans les pièces à traiter.

10 12/ Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il comporte un caisson de traitement (12) partiellement étanche aux gaz, placé lui-même dans une enceinte (22) entièrement étanche vis-à-vis de l'air ambiant, dans laquelle on peut
15 faire le vide, introduire et faire circuler un gaz protecteur maintenu à pression constante, ainsi qu'un four (28) disposé autour de l'enceinte.

20 13/ Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'un ventilateur (42) est monté à l'intérieur du caisson (12) afin d'assurer une convection forcée.

FIG. 1

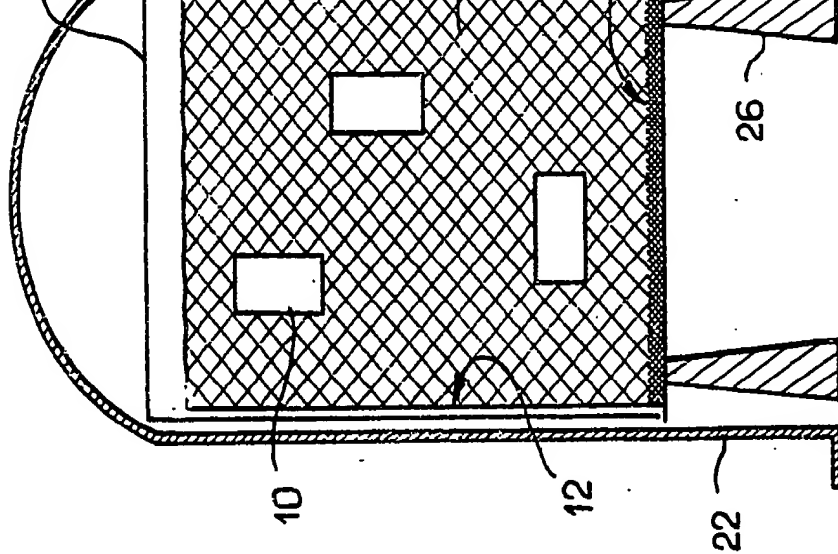


FIG. 2

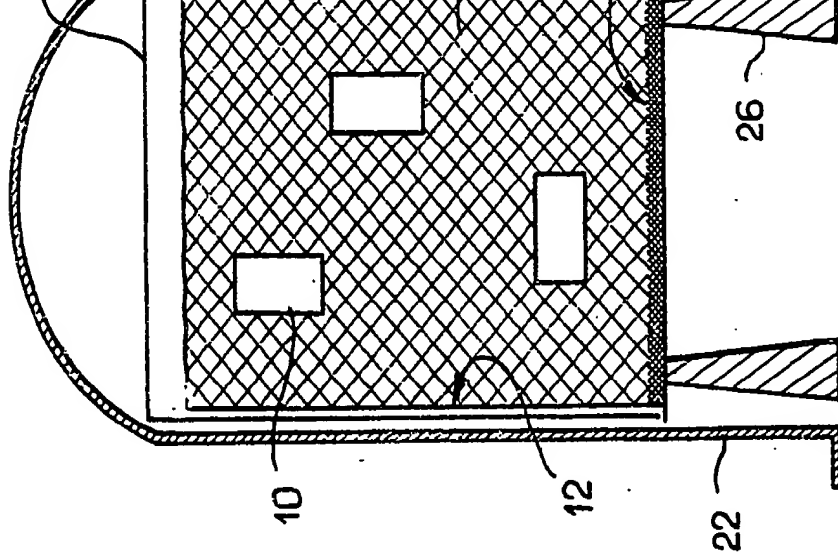


FIG. 3

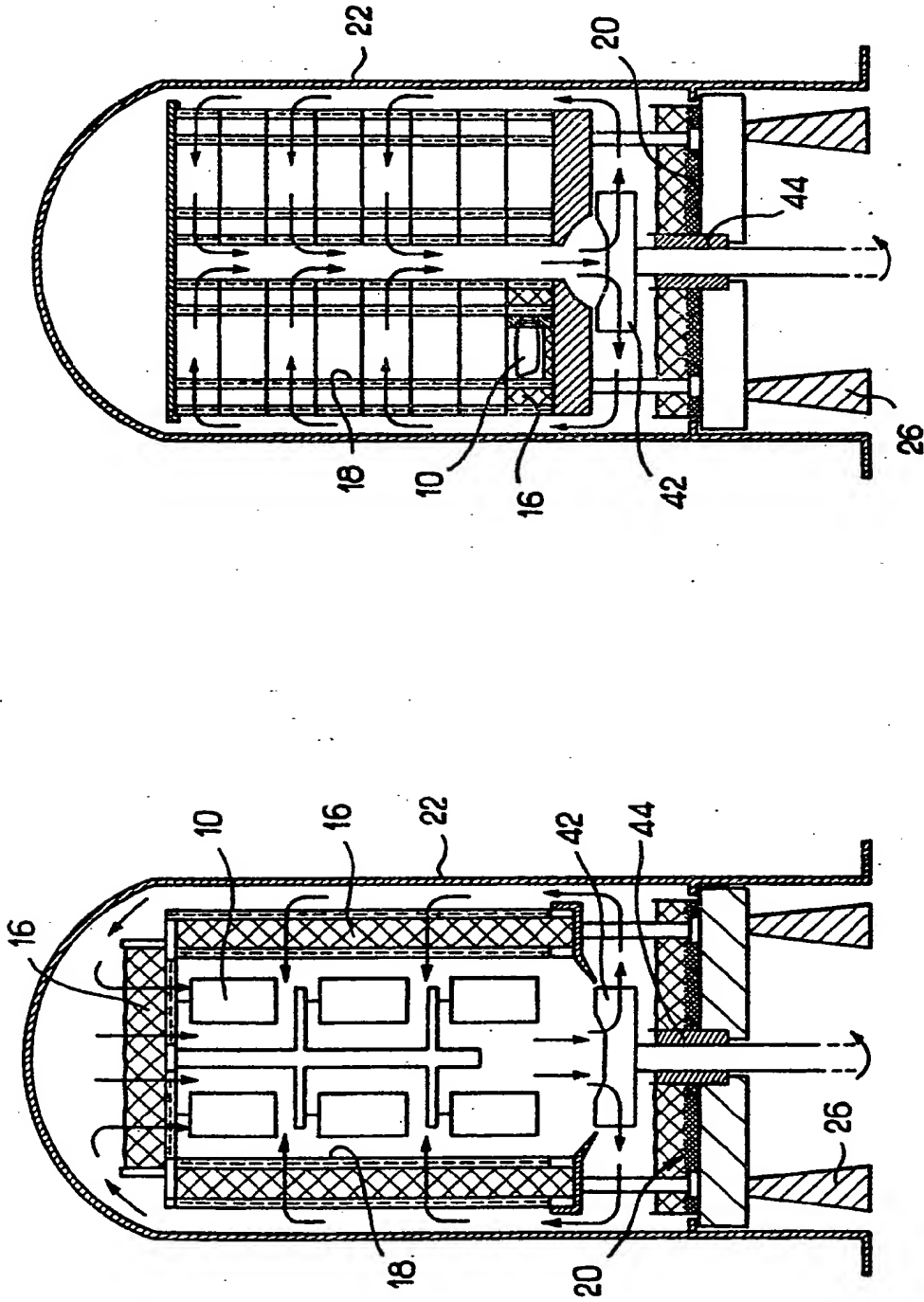


FIG. 5

FIG. 4

